

Microbicidal compsns. for protection of technical materials including wood - contain synergistic mixt. of phenolic cpd. and pyrithione deriv,

Publication number: DE4122654

Publication date: 1993-01-14

Inventor: LUDWIG GEORG-WILHELM DR (DE); EXNER OTTO DR (DE); SCHMITT HANS-GEORG DR (DE)

Applicant: BAYER AG (DE)

Classification:

- international: **A01N43/40; B27K3/50; A01N43/34; B27K3/34;** (IPC1-7): A01N43/40; B27K3/50; C09D5/14

- European: A01N43/40; B27K3/50

Application number: DE19914122654 19910709

Priority number(s): DE19914122654 19910709

Report a data error here

Abstract of DE4122654

Microbicidal compsn. comprises at least phenolic active agent (I) and at least on pyrithione deriv. (II). (B) active agent compsn. comprises 2-phenylphenol (Ia) and/or a metal salt of (Ia), and 2-mercapto-pyridine-1-oxide (IIa) as the Na and/or Zn salt. Pref. the compsn. (A) the phenolic active agent is (Ia), 4-chloro-3-methylphenol and/or 2-benzyl-4-chlorophenol and/or metal salts of these. The other agent is (IIa) or 2-hydroxy-pyridine-1-oxide and/or the Na and/or Zn salts of these. The compsn. (A) also contains diluents and/or binders or fixers, and opt. siccatives, UV-stabilisers, colours, pigments, process additives, fungicides, and insecticides. USE/ADVANTAGE - Used in protection of wood (claimed). The use of compsn. (B) in protection of technical materials in general (e.g. paper prodn) is also claimed. The compsns. of cut wood. The active agents set synergistically and are ecologically favourable over highly halogenated cpds. The compsns. may also contain insecticidal cpds.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 41 22 654 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 41 22 654.2
㉑ Anmeldetag: 9. 7. 91
㉒ Offenlegungstag: 14. 1. 93

㉓ Int. Cl.⁵:
A 01 N 43/40
C 09 D 5/14
B 27 K 3/50
// (A01N 43/40,
31:08)A01N 47:04,
55:04,47:10,43:78,
33:12,33:08,57:12,
57:16,53:00,37:38,
43:50

DE 41 22 654 A 1

㉔ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:
Ludwig, Georg-Wilhelm, Dr., 4150 Krefeld, DE;
Exner, Otto, Dr., 4030 Ratingen, DE; Schmitt,
Hans-Georg, Dr., 4150 Krefeld, DE

㉖ Mikrobizide Wirkstoffkombination

㉗ Beschrieben werden mikrobizide Wirkstoffkombinationen aus bekannten Phenol- und Pyrithion-Derivaten und deren Verwendung zum Schutz technischer Materialien, insbesondere zum Schutz von Holz.

DE 41 22 654 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue mikrobizide, synergistische Wirkstoff-Kombinationen aus bekannten Phenol- und Pyrithion-Derivaten.

Es ist bekannt, daß phenolische Wirkstoffe wie z. B. 2-Phenylphenol, 4-Chlor-3-methylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, Pentachlorphenol und Tribromphenol sowohl als solche als auch in Form ihrer Metallsalze, Anwendung als mikrobizide Wirkstoffe im Bereich des Materialschutzes finden.

Im Vergleich zu den toxikologisch/ökotoxikologisch bedenklichen hochhalogenierten Phenolen bietet z. B. 2-Phenylphenol eine halogenfreie Alternative. Für bestimmte Anwendungen ist die antimikrobielle Wirksamkeit dieser Verbindung im Vergleich mit den hochhalogenierten Phenolen jedoch zu gering.

Aufgabe der Erfindung ist daher das Auffinden von toxikologisch/ökotoxikologisch unbedenklichen Wirkstoffen bzw. Wirkstoffkombinationen, die die derzeit verwendeten Phenole in ihrer Wirkung und/oder ihrem Wirkspektrum übertreffen.

Weiterhin ist bekannt, daß Pyrithion-Derivate wie z. B. Alkali-, Aluminium-, Zink-, Zinn- und Wismuth-Salze des 2-Mercapto-pyridin-1-oxids bzw. des 2-Hydroxy-pyridin-1-oxids antibakterielle und fungizide Wirksamkeit aufweisen (SU Patent-0 98 086, CH-0 05 112, US-5 06 765, US-5 96 801, CA-2 31 576).

Eine Kombination aus 4-Chlor-3-methyl-phenol und Salze des 2-Mercapto-pyridin-1-oxids wird als Wirkstoffkombination für Stalldesinfektionsmittel beschrieben (DE-A-6 36 541).

Des weiteren wird eine Mischung aus 2-Cyclohexylphenolen und dem Zink-Salz von 2-Mercapto-pyridin-1-oxid als antimikrobielle Wirkstoffkombination in pharmazeutischen Zubereitungen beschrieben (US-0 79 028).

Es wurde nun gefunden, daß eine Wirkstoff-Kombination aus mindestens einem phenolischen Wirkstoff und mindestens einem Pyrithion-Derivat eine besonders hohe mikrobizide, speziell fungizide Wirksamkeit zum Schutz von Holz aufweist.

Überraschenderweise ist die mikrobizide, insbesondere die fungizide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wesentlich höher als die Summe der Wirkungen der einzelnen Wirkstoffe. Es liegt also ein echter synergistischer Effekt vor. Die Wirkstoffkombinationen stellen eine wertvolle Bereicherung der Technik dar.

Die phenolischen Wirkstoffe liegen in freier Form oder vorzugsweise in Form ihrer Metallsalze vor. Bevorzugte phenolische Wirkstoffe sind beispielhaft und vorzugsweise 4-Chlor-3-methylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol und insbesondere 2-Phenylphenol.

Die Pyrithion-Derivate liegen vorzugsweise in Form ihrer Metallsalze wie Alkali-, Aluminium-, Zinn- und Wismut-Salze vor. Besonders bevorzugt sind die Natrium-, Kalium- und Zink-Salze.

Bevorzugte Pyrithion-Derivate sind 2-Hydroxy- und insbesondere 2-Mercaptopyridin-1-oxide.

Besonders bevorzugt sind die neuen Kombinationen aus 2-Phenylphenol, bzw. seinen Metallsalzen, mit dem Na-Salz und/oder dem Zink-Salz des 2-Mercaptopyridin-1-oxids.

Die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen können in relativ großen Bereichen variiert werden.

Die Mischungen enthalten die Phenolkomponente in Mengen von 0,1 bis 99,9 Gew.-%. Der Rest zu 100 Gew.-% ist die Pyrithionkomponente.

Das Mischungsverhältnis Phenolkomponente zu Pyrithionkomponente ist vorzugsweise 1 : 9 bis 9 : 1, besonders bevorzugt 2,5 : 7,5 bis 7,5 : 2,5 Gewichtsteile.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen werden zum Schutz technischer Materialien eingesetzt, da sie eine starke Wirkung gegen Mikroorganismen, insbesondere holzerstörende Mikroorganismen aufweisen. Sie sind vor allem wirksam gegen Schimmelpilze, holzverfärbende und holzerstörende Pilze. Beispielhaft —

ohne jedoch zu limitieren — seien die folgenden Gruppen von Mikroorganismen genannt:

Holzverfärbende Pilze wie Ascomyceten: Ceratocystis wie Ceratocystis minor;

Deuteromyceten: Aspergillus wie Aspergillus niger,

Aureobasidium wie Aureobasidium pullulans, Dactyleum wie Dactyleum fusarioides, Penicillium wie Penicillium brevicaulis oder Penicillium variabile, Sclerophoma wie Sclerophoma pithyophila, Scopularia wie Scopularia

phycomyces, Trichoderma wie Trichoderma viride oder Trichoderma lignorum;

Zygomyceten: Mucor wie Mucor spinosus;

Holzerstörende Pilze wie Ascomyceten: Chaetomium wie Chaetomium globosum oder Chaetomium alba-areolatum, Humicola wie Humicola grisea, Petriella wie Petriella setifera, Trichurus wie Trichurus spiralis;

Basidiomyceten: Coniophora wie Coniophora puteana, Coriolus wie Coriolus versicolor, Donkioporia wie Donkioporia expansa, Glenospora wie Glenospora graphii, Gloeophyllum wie Gloeophyllum abietinum oder Gloeophyllum odoratum oder Gl. protactum oder Gloeophyllum sepiarium oder Gl. trabeum, Lentinus wie Lentinus cyathiformis oder Lentinus edodes oder Lentinus lepideus oder Lentinus grinus oder L. squarulosus, Paxillus wie Paxillus panuoides, Pleurotus wie Pleurotus ostreatus, Poria wie Poria monticola oder Poria placenta oder Poria vaillantii oder Poria vaporaria, Serpula wie Serpula himantoides oder Serpula lacrymans, Stereum wie Stereum hirsutum, Tyromyces wie Tyromyces palustris; Deuteromyceten: Alternaria wie Alternaria tenuis, Cladosporium wie Cladosporium herbarum.

Besonders hervorzuheben ist der temporäre Schutz von Schnittholz.

Die Menge der eingesetzten Wirkstoffkombinationen ist von der Art und dem Vorkommen der Mikroorganismen der Keimzahl und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Teststreifen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 9 Gew.-% der Wirkstoffgemische, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Die neuen Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit einem Streckmittel, das aus flüssigen Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen besteht, und/oder Binde- oder Fixiermittel, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln wie z. B. Emulgatoren und Dispergatoren.

Flüssige Lösungsmittel für die Wirkstoffe sind beispielsweise Wasser, Alkohole, wie niedere aliphatische Alkohole, vorzugsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol und Benzylalkohol; Ketone, wie Aceton und Methyl-ethylketon; flüssige Kohlenwasserstoffe, wie Benzinfraktionen; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie 1,2-Dichlor-ethan.

Die Wirkstoffkombinationen können auch in wäßrigem Alkali gelöst werden, gegebenenfalls auch in Mischung mit in Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln wie z. B. Methanol oder Ethanol.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen, den daraus herstellbaren Mitteln, Konzentraten oder ganz allgemein Formulierungen können auch weitere z. B. fungizide Wirkstoffe oder andere Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkspektrums oder zur Erzielung besonderer Effekte zugesetzt werden. Insbesondere werden insektizide Wirkstoffe als Mischpartner eingesetzt. Besonders günstige Mischungspartner sind z. B. die folgenden Verbindungen:

Sulfenamide wie Dichlofluanid (Euparen) und Methyleuparen, organische Zinnverbindungen wie Tributylzinn-naphthenat und Tributylzinnoxid, Carbamate wie Carbendazin und Benzomyl, Thiocyanate wie Thiocyan-methylthiobenzothiazol (TCMTB), quartäre Ammoniumverbindungen wie Benzyldimethyl-tetradecylammonium-chlorid und Benzyldimethyl-dodecylammoniumchlorid, Morpholinderivate wie C₁₁ – C₁₄-4-Alkyl-2,6-dimethyl-morpholinhomologe (Tridemorph) oder (±)-cis-4-[3-Tert-Butylphenyl]-2-methylpropyl]-2,6-dimethylmorpholin (Fenpropimorph) und anorganische Holzschutzfungizide, sowie ein geeignetes Insektizid wie O,O-Diethyl-thio-phosphonyl-O-α-acyanobenzaldoxim (Phoxim), O,O-Diethyl-O-3,5,6-trichlor-2-pyridyl-thiophosphat (Chlorpyri-phos) oder aus der Pyrethroid-Reihe [5-Benzyl-3-furylmethyl-3-(2-methoxycarbonyl-1-propenyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-carboxylat] (Permethrin), [α-Cyano-3-phenoxybenzyl-d,k-cis-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-carboxylat] (Decamethrin), [α-Cyano-3-phenoxybenzyl(±) cis, trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-di-methylcyclo-propan-carboxylat] (Cypermethrin), [(RS)-α-Cyano-3-phenoxybenzyl(R,S)-2-(4-chlorophenyl)-3-me-thylbutyrat] (Fenvalerat), [Cyano-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)-methyl-3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethyl-cy-clopropan-carboxylat] (Cyfluthrin), 1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)-methyl]-4,5-dihydro-N-nitro-1H-imidazol-2-amin (Imidacloprid).

Durch die insektizide Komponente erreicht man Wirksamkeit nicht nur gegen die vorbenannten Pilze sondern auch gegen holzerstörende Insekten. Beispielhaft – ohne zu limitieren – seien als holzerstörende Insekten genannt:

Hautflügler wie *Sirex juvencus*, *Urocerus augur*, *Urocerus gigas*, *Urucerus gigas taignus*, Käfer wie *Anobium punctatum*, *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*, *Chlorophores pilosus*, *Dendrobium pertinex*, *Dinoderus minutus*, *Ernobius mollis*, *Heterobostrychus brunneus*, *Hylotrupes bajulus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus linearis*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus pubescens*, *Minthea rugicollis*, *Priobium carpini*, *Ptilinus pecticornis*, *Sinoxylon spec.*, *Trogoxylon aequale*, *Trypto dendron spec.*, *Xestobium rufovillosum*, *Xyleborus spec.*; Termiten wie *Coptotermes formosanus*, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Kalotermes flavicollis*, *Mastotermes darwiniensis*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus*, *Reticulitermes santonensis*, *Zootermopsis neva-densis*.

Die Mittel oder Konzentrate enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in einer Menge von 0,01 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 30 Gew.-%, daneben gegebenenfalls 0,001 bis 10 Gew.-% eines geeigneten weiteren Fungizids, Insektizids oder eines weiteren Wirkstoffs wie oben genannt, sowie 5 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 30 Gew.-% eines Gemisches aus Streckmittel und/oder Binde- oder Fixiermittel, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffe und Pigmente sowie weitere Verarbeitungshilfsmittel.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, sowie durch Imprägnierung in Tauchbecken, Besprühen oder Streichen des Holzes mit der Wirkstofflösung bzw. Suspension oder Emulsion erzielt. Bei Holzfolgeprodukten z. B. Holzschnitt, Zellstoff oder Zwischenprodukten bei der Papierherstellung ist die Applikation den technischen Möglichkeiten anzupassen.

Die insektizide Wirkstoffkomponente kann auch in einem vor- oder nachgeschalteten Verfahrensschritt appliziert werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen ermöglichen in vorteilhafter Weise, die bisher verfügbaren mikrobiziden Mittel durch effektivere zu ersetzen. Sie zeigen eine gute Stabilität und haben vorteilhafter Weise ein breites Wirkungsspektrum.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung ohne sie jedoch darauf zu beschränken:

Beispiel 1

1. Synergistisches Fungizidgemisch aus 2-Phenylphenol (B) und 2-Mercapto-pyridin-1-oxid, Zn-Salz (A) 30 Gew.-Teile 2-Phenylphenol und 70 Gew.-Teile 2-Mercapto-pyridin-1-oxid-Zn-Salz werden als Feststoffe innig vermischt oder in einer geeigneten Mühle zusammen vermahlen. Es resultiert das synergistische Fungizidgemisch als weißes Pulver. Analog können Gemische der übrigen Mischungsverhältnisse der Komponenten hergestellt werden. Ebenso kann eine Lösung in wäßrigen Alkali hergestellt werden.
2. Synergistische Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Holzpilze. Die synergistische Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen kann durch den Vergleich der MHK (minimale Hemmkonzentration)-Werte der reinen Wirkstoffe mit denen der Gemische erfolgen.

Bestimmung der MHK-Werte

Zum Nachweis der Wirksamkeit gegen Pilze wurden die minimalen Hemm-Konzentrationen (MHK) erfindungsgemäßer Mischungen bestimmt:

- 5 Ein Agar, der aus Bierwürze und Pepton hergestellt wird, wird mit erfindungsgemäßen Wirkstoffen in Konzentrationen von 0,1 mg/l bis 5000 ml/l versetzt. Nach Erstarren des Agars erfolgt Kontamination mit Reinkulturen der in der Tabelle aufgeführten Testorganismen. Nach 2wöchiger Lagerung bei 28°C und 60 bis 70% rel. Luftfeuchtigkeit wird die MHK bestimmt. MHK ist die niedrigste Konzentration an Wirkstoff, bei der keinerlei Bewuchs durch die verwendete Mikrobenart erfolgt; sie ist in der nachstehenden Tabelle 1 angegeben.
- 10 Nach der von Kull et al. (F.C. Kull, P.C. Eismann, H.D. Sylvestrowicz, R.L. Mayer, Applied Microbiol. 9, 538 bis 541, 1961) beschriebenen Methode wird dann der Synergismus ermittelt. Dabei gelten folgende Bezeichnungen:

$$\frac{Q_A}{Q_a} + \frac{Q_B}{Q_b} = X$$

15

X = 1 bedeutet Additivität X > 1 bedeutet Antagonismus X < 1 bedeutet Synergismus Q_a = Konzentration

von Substanz A, die die MHK darstellt

20 Q_b = Konzentration von Substanz B, die die MHK darstellt

Q_A = Menge von Substanz A in der Konzentration von A/B, die das Mikrobenwachstum unterbindet

Q_B = Menge von Substanz B in der Konzentration von A/B, die das Mikrobenwachstum unterbindet.

Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle 2 festgehalten.

25

Tabelle 1

MHK-Werte

30

Wirkstoff	Penicillium brevicanle	Trichoderma viride	Cladosporium herbarum	Aureobasidium pullulans
A	15	50	12,5	5
A/B=9:1	< 10	50	7,5	7,5
A/B=8:2	15	60	12,5	5
A/B=7:3	20	60	5	2
A/B=6:4	20	100	15	5
A/B=5:5	25	100	7,5	15
A/B=4:6	50	100	15	7,5
A/B=3:7	30	100	20	25
A/B=2:8	45	90	17,5	< 20
A/B=1:9	65	175	90	20
B	100	250	200	200

45

Tabelle 2

50

A/B	Penicillium brevicanle	Trichoderma viride	Clad. herb.	Aureob. pullulans
9:1	—	0,92	0,54	> 1
8:2	0,83	1	0,81	0,81
7:3	1	0,91	0,28	0,28
55 6:4	0,88	> 1	0,75	0,61
5:5	0,96	> 1	0,32	> 1
4:6	> 1	1	0,52	0,62
3:7	> 1	0,88	0,55	> 1
2:8	0,96	0,65	0,35	—
60 1:9	1	1	—	0,49

Beispiel 2

65

1. Synergistisches Fungizidgemisch aus 2-Phenylphenol (B) und 2-Mercaptopyridin-1-oxid, Na-Salz (C)
Analog zu Beispiel 1 kann eine Mischung der einzelnen Wirkstoffe als Feststoff oder alkalische Lösung erfolgen.

2. Synergistische Wirksamkeit des Fungizidgemischs

Analog zu Beispiel 1 werden MHK-Werte (Tabelle 3) sowie die Faktoren X nach Kull et al. (Tabelle 4) bestimmt.

Tabelle 3

MHK-Werte

Wirkstoff	Penicillium brevicanle	Chaetomium globosum	Lentinus tigrinus	Sclerophoma pitiophyla	Trichoderma viride	Alternaria tenuis	Aureobasidium pullulans
C	100	75	35	17,5	300	50	35
C/B = 9:1	50	35	40	10	175	25	22,5
C/B = 8:2	< 60	< 40	< 40	12,5	150	50	45
C/B = 7:3	55	30	45	20	150	80	45
C/B = 6:4	75	35	40	30	150	100	45
C/B = 5:5	70	< 30	45	30	150	80	45
C/B = 4:6	80	30	40	45	100	45	45
C/B = 3:7	60	35	55	> 50	100	70	45
C/B = 2:8	55	17,5	55	80	150	60	60
C/B = 1:9	75	15	50	100	125	100	> 100
B	100	20	100	300	175	125	125

C = 2-Mercaptopyridin-1-oxid, Na-Salz

Tabelle 4

C/B	Penic. brevicanle	Chaet. glob	Lent. tigrinus	SCleroph. pitioph.	Trich. vir.	Alt. tenuis	Aureob. pull.
9:1	0,50	0,60	~ 1	0,52	0,63	0,47	0,60
8:2	—	—	—	0,58	0,57	0,88	> 1
7:3	0,55	0,73	> 1	0,82	0,70	> 1	~ 1
6:4	0,75	~ 1	0,84	~ 1	0,64	> 1	0,91
5:5	0,70	—	0,87	0,91	0,68	> 1	0,82
4:6	0,80	~ 1	0,70	> 1	0,48	0,58	0,73
3:7	0,60	> 1	0,85	—	0,50	0,81	0,55
2:8	0,55	0,75	0,75	> 1	0,78	0,62	0,72
1:9	0,75	0,70	0,59	0,87	0,68	0,92	0,92

Patentansprüche

1. Mikrobizide Mittel zum Schutz von Holz, enthaltend eine Wirkstoffkombination aus mindestens einem phenolischen Wirkstoff und mindestens einem Pyrithion-Derivat.
2. Mittel nach Anspruch 1, enthaltend als phenolischen Wirkstoff 4-Chlor-3-methylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol und/oder 2-Phenylphenyl und/oder deren Metallsalze.
3. Mittel nach Anspruch 1, enthaltend als Pyrithion-Derivat 2-Hydroxy-pyridin-1-oxid, 2-Mercapto-pyridin-1-oxid und/oder deren Metallsalze.
4. Mittel nach Anspruch 1, enthaltend 2-Phenylphenol und/oder dessen Metallsalze und das Na- und/oder Zn-Salz des 2-Mercapto-pyridin-1-oxids.
5. Mittel nach Anspruch 1 enthaltend zusätzlich zu der Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1, Streckmittel und/oder Binde- oder Fixiermittel, gegebenenfalls Sikkative, UV-Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Verarbeitungshilfsmittel, weitere Fungizide und Insektizide.
6. Wirkstoffkombination aus 2-Phenylphenol und/oder dessen Metallsalze und dem Na- und/oder Zn-Salz des 2-Mercapto-pyridin-1-oxids.
7. Verwendung der Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 6 als Mikrobizide zum Schutz technischer Materialien.
8. Verwendung der Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1 und 6 zum Schutz von Holz gegen mikrobiellen Abbau.
9. Verfahren zur Bekämpfung von holzerstörenden Mikroben, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1 auf die Mikroben oder deren Lebensraum einwirken läßt.
10. Verfahren zur Herstellung von mikrobiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 6 mit Streckmitteln und/oder Verarbeitungshilfsmitteln vermischt.

- Leerseite -